

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

AO 3386

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES Physique

Présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Martine PERREE-FAUVET

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences Physique

Sujet de la thèse : DESHYDROCYCLISATIONS D'HYDROCARBURES EN
PRESENCE D'UN CATALYSEUR CONSTITUE PAR
DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ALUMINE

Soutenue le 3 juillet 1969, devant la Commission d'Examen

MM. J. RIGAUDY	Président
F. COUSSEMANT	Examineur
P. RUMPF	Examineur
B. BLOURI	Invité



N° 669. — Sur la déshydrocyclisation des hydrocarbures à chaîne normale, saturés et non saturés.

I. — En présence d'un catalyseur constitué par de l'oxyde de chrome sur alumine (*),

par Martine PERRÉE et Byouk BLOURI.

(Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée,
CNRS, 94-Thiais. — Directeur scientifique: P. Rumpf.)

(Manuscrit reçu le 4.4.68.)

Étude comparative de l'aromatisation des paraffines et des oléfines à double liaison terminale ou non terminale de 6 à 9 carbones, en présence d'oxyde de chrome sur alumine, de 370 à 500°. Le taux d'hydrocarbures aromatiques croît en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, et toutes les oléfines s'aromatisent mieux que les paraffines. Discussion sur le mode d'adsorption des hydrocarbures, le rôle joué par l'oléfine, l'influence de la position de sa double liaison; proposition d'un schéma réactionnel.

Comme nous l'avons relaté dans un précédent mémoire (1), le mécanisme de la déshydrocyclisation des hydrocarbures n'est pas encore élucidé, notamment en ce qui concerne le mode d'adsorption de la molécule hydrocarbonée et ses possibilités de cyclisation. Afin d'obtenir des renseignements complémentaires permettant de discuter la théorie de l'oléfine intermédiaire et de préciser l'influence de la position d'une double liaison, nous avons entrepris une étude comparative de l'aromatisation de quatre paraffines normales pures et d'oléfines normales pures à même nombre d'atomes de carbone et à double liaison terminale ou non terminale. Nous avons examiné plus particulièrement les variations, en fonction de la température, des taux des hydrocarbures aromatiques formés, des oléfines résultant de la déshydrogénation partielle des paraffines, et des paraffines formées par hydrogénation des oléfines mises en réaction, ainsi que la composition du mélange d'oléfines isomères et du mélange d'aromatiques.

Mode opératoire général.

Tous les essais ont été effectués en régime continu, dans un microréacteur, avec un catalyseur à base d'oxyde de chrome sur alumine activée (**), en présence d'hydrogène comme gaz porteur, dans les conditions opératoires suivantes: volume du catalyseur, 7 cm³; débit de l'hydrocarbure, 3,3 cm³/h; rapport molaire hydrogène/hydrocarbure = 20; durée de l'essai, 10 mn. Nous avons réalisé des conditions de réaction extrêmement douces, afin d'éviter le vieillissement du catalyseur et d'obtenir des résultats comparables, bien reproductibles. En effet, l'activité des catalyseurs à base d'oxyde de chrome décroît plus rapidement que celle des catalyseurs à base de platine, notamment au cours de l'aromatisation des oléfines où l'on observe un craquage et un dépôt de carbone plus prononcés (2). L'excès d'hydrogène prolonge effectivement la vie des catalyseurs d'aromatisation, mais favorise l'hydrogénation des oléfines en paraffines aux températures relativement basses, entre 370 et 460°.

Résultats des essais.

a) Déshydrocyclisation d'hydrocarbures saturés normaux.

Les résultats de l'aromatisation des *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane et *n*-nonane sont indiqués respectivement sur les

tableaux I, II, III et IV. On constate qu'il se forme des oléfines, mais que leur taux est faible. Il reste cependant supérieur au taux d'hydrocarbures aromatiques jusqu'à 450° pour le nonane, 470° pour l'heptane et l'octane, 485° pour l'hexane, températures qui correspondent au taux d'oléfines maximal. Le taux de paraffines décroît régulièrement avec la température, tandis que le taux d'hydrocarbures aromatiques augmente et croît de l'hexane au nonane. La fermeture du cycle a lieu de préférence sur un carbone secondaire: dans l'aromatisation de l'octane, on obtient des quantités plus importantes d'*o*-xylène que d'éthylbenzène, et le taux d'éthyl-2 toluène est nettement plus élevé que celui du propylbenzène, dans la cyclisation du *n*-nonane. A côté de ces aromatiques, produits de la cyclisation directe de l'octane et du nonane, se forment en faibles quantités tous les hydrocarbures aromatiques isomères de 8 ou 9 carbones, à l'exception du triméthyl-1,3,5 benzène.

b) Déshydrocyclisation d' α -oléfines normales.

Les résultats de l'aromatisation des *n*-hexène-1, *n*-heptène-1 et *n*-octène-1 sont indiqués sur les tableaux V, VI et VII. Les produits de réaction renferment des paraffines en quantités assez grandes; l'hydrogénation en paraffines des α -oléfines mises en réaction croît en fonction de la température et atteint sa valeur maximale vers 465°. A partir de cette température, l'activité déshydrogénante du catalyseur devient supérieure à son activité hydrogénante. En outre, quelle que soit la température de réaction, il semble que l'hydrogénation diminue lorsque la chaîne hydrocarbonée est plus longue. Comme pour les hydrocarbures saturés correspondants, le taux d'aromatisation croît avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée et la cyclisation de l'octène-1 a lieu de préférence sur un carbone secondaire.

c) Déshydrocyclisation d'oléfines β normales.

Les résultats de l'aromatisation des *n*-hexène-2 *cis*, *trans*, *n*-heptène-2 *cis*, *trans* et *n*-octène-2 *cis*, *trans* sont indiqués sur les tableaux VIII, IX et X. On remarque immédiatement que l'hydrogénation des oléfines à double liaison non terminale est plus difficile que celle des α -oléfines et que l'allongement de la chaîne hydrocarbonée semble ici favoriser cette hydrogénation. Le taux d'aromatisation de ces hydrocarbures est aussi élevé que celui des α -oléfines et croît normalement de l'hexène-2 à l'octène-2.

Les résultats obtenus peuvent être ainsi résumés:

1) Influence de la température.

Jusqu'à 445°, le taux d'hydrocarbures aromatiques obtenus est très faible. Dans cette zone de température,

(*) Communication faite le 22 mars 1968, aux Journées de chimie organique du groupe parisien, organisées par la Société Chimique de France.

(**) Voir la composition dans la partie expérimentale.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552226_0019

TABLEAU I

Déshydrocyclisation du n-hexane.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500
Liquides recueillis en g %		80	80	70	70	55	40	30
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	hexane	99,86	95,1	91,2	83,7	78,6	67,4	44,3
	hexènes	0,10	4,8	8,6	15,0	18,0	19,2	13,5
	benzène	0,04	0,1	0,2	1,3	3,4	13,4	42,2
Composition des hexènes	hexène-1	traces	1,4	2,1	3,2	3,1	3,7	2,6
	hexène-2 <i>cis</i>	traces	0,7	1,6	2,8	3,1	3,8	2,8
	hexène-2 <i>trans</i>	traces	1,6	3,0	5,6	8,2	7,4	5,0
	hexène-3 <i>cis</i>	traces	1,1	1,9	3,4	3,6	4,3	3,1
	+ hexène-3 <i>trans</i>							

TABLEAU II

Déshydrocyclisation du n-heptane.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500
Liquides recueillis en g %		100	90	90	80	80	80	70
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	heptane	99,5	94,8	93,8	90,1	83,8	66,8	47,0
	heptènes	0,3	4,7	5,0	6,4	9,4	9,6	7,4
	aromatiques	0,2	0,5	1,2	3,5	6,8	23,6	45,6
Composition des heptènes	heptène-1	traces	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2	0,8
	heptène-2 <i>cis</i>	traces	0,6	0,6	0,9	1,3	1,4	1,1
	heptène-2 <i>trans</i>	traces	1,1	1,2	1,6	2,5	2,6	2,0
	heptène-3 <i>cis</i>	traces	0,5	0,6	0,7	1,2	1,2	1,0
	heptène-3 <i>trans</i>	traces	1,5	1,6	2,1	3,2	3,2	2,5
Composition des aromatiques	benzène	0	0	0	0	0,5	1,0	3,8
	toluène	0,2	0,5	1,2	3,5	6,3	22,6	41,8

TABLEAU III

Déshydrocyclisation du n-octane.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500
Liquides recueillis en g %		100	90	90	90	50	50	50
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	octane	99,73	95,75	92,66	85,66	75,25	60,92	39,24
	octènes	0,10	4,00	6,95	11,58	13,11	11,39	7,72
	aromatiques	0,17	0,25	0,39	2,76	11,64	27,69	53,04
Composition des octènes	octène-1 + octènes-4	traces	1,52	2,30	4,09	4,02	3,22	2,29
	octène-2 <i>cis</i>	traces	0,31	0,73	1,18	1,40	1,25	0,81
	octène-2 <i>trans</i>	traces	0,84	1,52	2,14	2,58	2,33	1,55
	octène-3 <i>cis</i>	traces	0,38	0,81	1,40	1,70	1,49	0,99
	octène-3 <i>trans</i>	traces	0,95	1,59	2,77	3,41	3,10	2,08
Composition des aromatiques	benzène	0	0	0	0	0,48	0,74	1,78
	toluène	0	0	0	0	0,69	1,20	2,50
	éthylbenzène	0,06	0,09	0,13	0,76	3,03	8,39	15,63
	<i>o</i> -xylène	0,04	0,07	0,14	1,51	5,91	13,55	26,76
	<i>m</i> -xylène	0,05	0,06	0,08	0,29	0,85	2,17	3,63
	<i>p</i> -xylène	0,02	0,03	0,04	0,20	0,68	1,64	2,74

TABLEAU IV
Déshydrocyclisation du n-nonane.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500
Liquides recueillis en g %		100	100	90	90	90	80	50
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	nonane	99,95	96,51	91,14	70,61	52,55	34,52	22,20
	nonènes (*)	0	3,24	5,78	14,43	8,43	5,51	3,30
	aromatiques	0,05	0,25	3,08	14,96	39,02	59,97	74,50
Composition des aromatiques	benzène	0	0	0,01	0,06	0,26	0,70	1,70
	toluène	0,01	0,02	0,12	0,35	1,00	2,44	3,64
	éthylbenzène	0,01	0,01	0,08	0,28	0,69	1,47	2,52
	o-xylène	0	0	0,05	0,19	0,37	0,64	0,69
	propylbenzène	0,01	0,03	0,50	3,15	8,48	13,49	14,96
	éthyl-2 toluène	0,01	0,14	1,79	8,48	23,32	31,59	36,35
	éthyl-3 toluène	0,01	0,03	0,24	1,02	2,23	3,12	3,63
	+ éthyl-4 toluène							
	triméthyl-1,2,4 benzène	0	0,01	0,18	0,69	1,27	1,61	1,51
	méthyl-2 styrène	0	0	0	0,06	0,33	0,95	2,07
	triméthyl-1,2,3 benzène	0	0,01	0,11	0,42	0,83	0,94	0,88
	indène	0	0	0	0,03	0,14	0,49	1,39
	non-identifiés	0	0	0	0,23	0,10	2,53	5,16

(*) La séparation totale des nonènes n'a pu être réalisée en chromatographie.

TABLEAU V
Déshydrocyclisation du n-hexène-1.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500
Liquides recueillis en g %		95	80	40	40	30	30	15 (*)
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	hexane	34,7	34,6	41,3	42,5	49,5	47,4	28,2
	hexènes	65,2	65,2	58,0	55,1	43,6	30,5	16,2
	benzène	0,1	0,2	0,7	2,4	6,9	22,1	55,6
Composition des hexènes	hexène-1	6,0	6,2	6,1	6,5	5,5	4,0	1,8
	hexène-2 <i>cis</i>	14,9	12,9	13,0	12,1	10,6	6,8	4,0
	hexène-2 <i>trans</i>	28,2	29,1	23,6	21,9	17,5	12,1	6,2
	hexène-3 <i>cis</i>	16,1	17,0	15,3	14,6	10,0	7,6	4,2
	+ hexène-3 <i>trans</i>							

(*) Le faible rendement en produits liquides est dû aux difficultés de leur condensation en présence du gaz porteur et des gaz de craquage. Un refroidissement plus énergique ne peut être envisagé en raison de la cristallisation du benzène produit.

TABLEAU VI
Déshydrocyclisation du n-heptène-1.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500
Liquides recueillis en g %		100	90	65	65	50	50	40
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	heptane	27,3	26,1	29,0	26,8	28,8	23,7	15,8
	heptènes	72,4	73,4	69,1	65,2	48,7	29,7	12,9
	aromatiques	0,3	0,5	1,9	8,0	22,5	46,6	71,3
Composition des heptènes	heptène-1	3,8	4,9	5,2	5,1	4,0	2,7	1,3
	heptène-2 <i>cis</i>	12,1	11,5	11,6	10,8	7,7	4,8	2,1
	heptène-2 <i>trans</i>	22,6	22,2	20,3	19,9	14,1	8,3	3,5
	heptène-3 <i>cis</i>	10,2	10,5	9,2	8,5	6,6	4,0	1,8
	heptène-3 <i>trans</i>	23,7	24,3	22,8	20,9	16,3	9,9	4,2
Composition des aromatiques	benzène	0	0	0	0	0,8	1,3	2,4
	toluène	0,3	0,5	1,9	8,0	21,7	45,3	68,9

TABLEAU VII

Déshydrocyclisation du n-octène-1.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500
Liquides recueillis en g %		100	65	65	65	50	50	25
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	octane	11,62	12,46	21,04	16,52	21,06	19,79	10,05
	octènes	88,04	86,79	75,18	75,84	56,02	36,07	7,27
	aromatiques	0,34	0,75	3,78	7,64	22,92	44,14	82,68
Composition des octènes	octène-1	15,31	17,26	15,75	15,87	11,55	8,27	2,11
	+ octènes-4							
	octène-2 <i>cis</i>	12,94	12,09	9,71	9,85	7,22	4,29	0,79
	octène-2 <i>trans</i>	23,59	21,33	17,05	17,08	12,34	7,71	1,48
	octène-3 <i>cis</i>	14,79	14,55	12,31	12,21	9,31	5,51	0,93
	octène-3 <i>trans</i>	21,41	21,56	20,36	20,83	15,60	10,29	1,96
Composition des aromatiques	benzène	0	0	0	0,21	0,63	0,13	1,98
	toluène	0	0	0	0,56	1,01	2,08	2,76
	éthylbenzène	0,08	0,22	1,19	2,29	7,34	15,48	29,25
	<i>o</i> -xylène	0,13	0,32	2,02	3,83	12,09	22,86	42,05
	<i>m</i> -xylène	0,08	0,13	0,39	0,52	1,26	2,41	4,24
	<i>p</i> -xylène	0,05	0,08	0,18	0,23	0,59	1,18	2,40

TABLEAU VIII

Déshydrocyclisation du n-hexène-2 cis, trans.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7	Produit de départ
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500	
Liquides recueillis en g %		55	55	55	55	40	40	25	
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	hexane	1,9	2,2	3,5	11,1	25,8	17,3	12,0	0
	hexènes	98,0	97,7	96,2	87,3	62,0	43,2	16,4	100
	benzène	0,1	0,1	0,3	1,6	12,2	39,5	71,6	0
Composition des hexènes	hexène-1	9,8	10,2	9,5	10,6	8,1	6,0	2,9	0
	hexène-2 <i>cis</i>	24,9	25,7	23,7	20,0	14,2	9,6	3,9	53,7
	hexène-2 <i>trans</i>	43,6	42,2	43,3	36,6	25,4	17,4	5,9	46,3
	hexène-3 <i>cis</i>	19,7	19,6	19,7	20,1	14,3	10,2	3,7	0
	+ hexène-3 <i>trans</i>								

TABLEAU IX

Déshydrocyclisation du n-heptène-2 cis, trans.

Essai n°		1	2	3	4	5	6	7	Produit de départ
Température en °C		370	395	420	450	465	485	500	
Liquides recueillis en g %		80	65	65	65	50	50	50	
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	heptane	6,8	7,9	10,7	14,2	18,9	17,0	7,7	3,2
	heptènes	93,1	91,9	88,4	80,8	61,5	25,7	7,4	96,8
	aromatiques	0,1	0,2	0,9	5,0	19,6	57,3	84,9	0
Composition des heptènes	heptène-1	5,9	5,8	6,5	6,3	5,3	2,4	0,8	0
	heptène-2 <i>cis</i>	16,7	17,2	15,1	13,1	9,6	4,2	1,2	52,4
	heptène-2 <i>trans</i>	30,4	28,1	26,0	23,4	17,4	7,1	2,0	43,2
	heptène-3 <i>cis</i>	12,6	14,1	13,0	11,5	8,9	3,5	1,0	1,2
	heptène-3 <i>trans</i>	27,5	26,7	27,8	26,5	20,3	8,5	2,4	0
Composition des aromatiques	benzène	0	0	0	0	0	1,8	2,8	0
	toluène	0,1	0,2	0,9	5,0	19,6	55,5	82,1	0

TABLEAU X

Déshydrocyclisation du *n*-octène-2 *cis*, *trans*.

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7	Produit de départ
Température en °C	370	395	420	450	465	485	500	
Liquides recueillis en g %	100	90	75	75	50	50	40	
Composition centésimale de la fraction liquide recueillie	octane	10,19	8,68	12,35	17,94	18,69	10,45	0
	octènes	89,59	90,64	84,86	65,70	38,99	13,41	100
	aromatiques	0,22	0,68	2,79	16,36	42,32	76,14	0
Composition des octènes	octène-1 + octènes-4	15,81	16,63	16,47	13,29	8,24	3,27	5,60
	octène-2 <i>cis</i>	11,02	11,58	10,50	8,50	4,81	1,49	43,26
	octène-2 <i>trans</i>	20,02	20,06	18,37	13,65	7,39	2,60	51,14
	octène-3 <i>cis</i>	19,16	19,15	17,29	13,65	7,90	2,42	0
	octène-3 <i>trans</i>	23,58	23,22	22,23	16,61	10,65	3,63	0
Composition des aromatiques	benzène	0	0	0	0,45	0,74	1,73	0
	toluène	0	0	0	0,62	1,20	2,57	0
	éthylbenzène	0,10	0,22	0,90	5,05	14,28	26,17	0
	<i>o</i> -xylène	0,12	0,41	1,78	9,58	24,28	41,90	0
	<i>m</i> -xylène	0	0,03	0,07	0,45	1,24	2,60	0
	<i>p</i> -xylène	0	0,02	0,04	0,21	0,58	1,17	0

le catalyseur favorise l'hydrogénation en paraffines des oléfines mises en réaction, hydrogénation particulièrement importante lorsque la double liaison est terminale. Le taux d'aromatisation augmente rapidement à partir de 465° et dans le cas des paraffines et oléfines α , une élévation de température de 485 à 500°, soit de 15°, le fait doubler. Sur la figure 1, nous avons représenté la variation en fonction de la température, du taux d'aromatiques dans le cas de l'hexane, de l'hexène-1 et de l'hexène-2. On constate qu'à des températures égales, le taux d'aromatisation de l'hexène-1 est supérieur à celui de l'hexane, mais inférieur à celui de l'hexène-2. Si la présence d'une double liaison facilite l'aromatisation, le fait que le taux de benzène dans les liquides résultant de la déshydrocyclisation soit encore plus élevé pour l'hexène-2, est dû très vraisemblablement à la difficulté de son hydrogénation en hexane.

2) Influence de la nature de l'hydrocarbure et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Le taux d'aromatisation des oléfines est supérieur à celui des paraffines correspondantes (voir fig. 1) et il croît en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. La figure 2 représente les variations, à 465, 485 et 500°, du taux d'hydrocarbures aromatiques en fonction du nombre d'atomes de carbone.

3) Nature des hydrocarbures aromatiques obtenus.

Dans les essais d'aromatisation des hydrocarbures à 8 et 9 carbones, on constate que le taux de dialkylbenzènes obtenus est supérieur au taux de monoalkylbenzène: la cyclisation s'effectue de préférence sur des carbones secondaires. Hoog, VERHEUS et ZUIDERWEG (3) en ont d'ailleurs déduit la règle suivante: « les aromatiques formés dans la cyclisation des hydrocarbures aliphatiques contiennent les chaînes latérales les plus courtes possibles ».

Par ailleurs, à côté des hydrocarbures aromatiques formés par cyclisation directe de l'hydrocarbure aliphatique (monoalkylbenzènes et *o*-dialkylbenzènes), on obtient d'une part des hydrocarbures aromatiques isomères: *m*- et *p*-dialkylbenzènes, trialkylbenzènes et, d'autre part, des hydrocarbures aromatiques résultant d'un craquage. Selon E.F.G. HERINGTON et E. K. RIDEAL (4), les premiers proviendraient d'une isomérisation de l'hydrocarbure

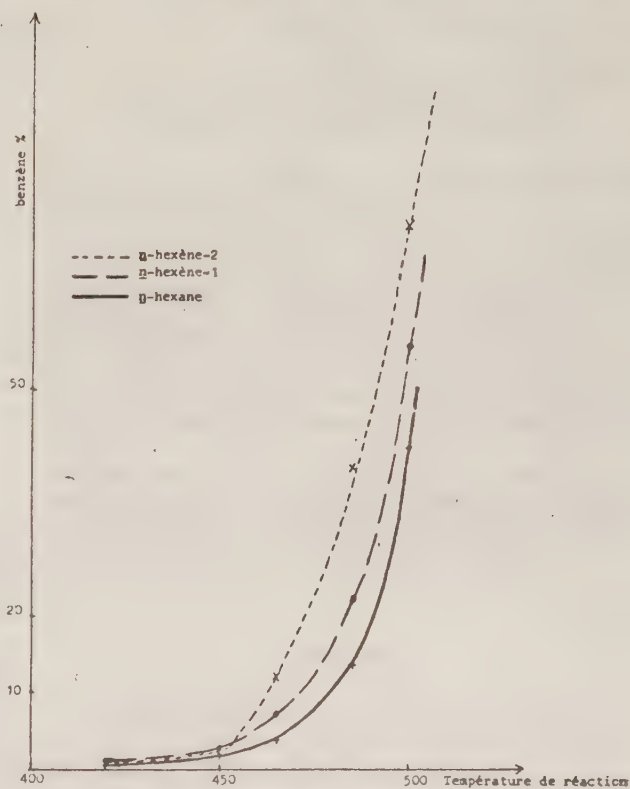


Fig. 1. — Variation du taux de benzène en fonction de la température.

aliphatique au cours de sa cyclisation, isomérisation se faisant par l'intermédiaire d'un cycle ponté, suivant la figure 3. Au moment de la formation du noyau benzénique, le pont se couperait en donnant, dans le cas de l'octane, du *m*- et du *p*-xylène.

Par analogie (fig. 4), l'isomérisation du nonane donnerait de l'éthyl-3 toluène et de l'éthyl-4 toluène, ainsi que du triméthyl-1,2,3 benzène et du triméthyl-1,2,4 benzène.

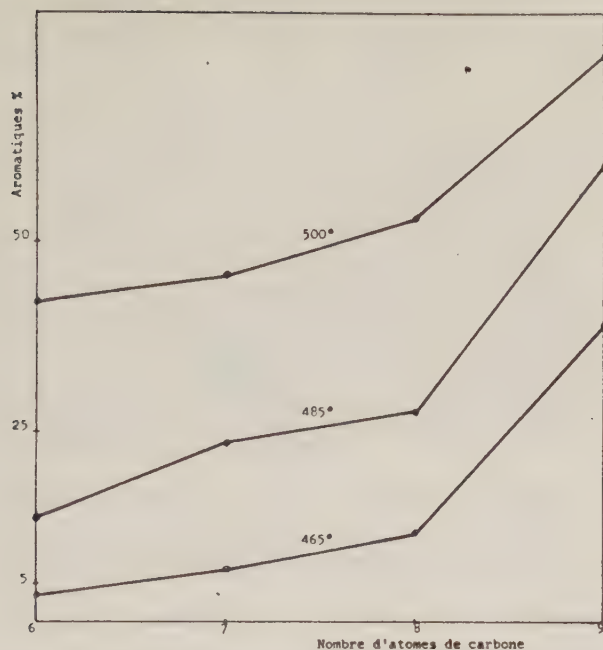


Fig. 2. — Déshydrocyclisation d'hydrocarbures saturés normaux: variation du taux d'aromatiques en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

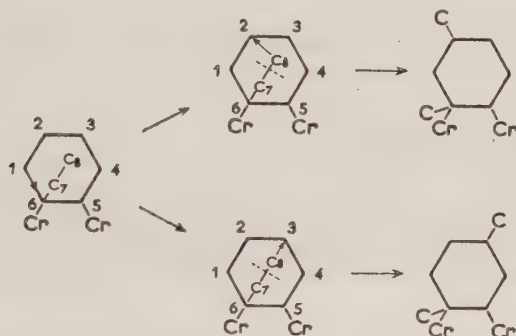


Fig. 3. — Mécanisme d'isomérisation plausible au cours de la cyclisation du n-octane.

Afin de vérifier si ces hydrocarbures aromatiques ne proviendraient pas d'une isomérisation ultérieure, sur notre catalyseur, de l'*o*-dialkylbenzène ou du monoalkylbenzène formés par cyclisation directe, nous avons soumis l'*o*-xylène et l'éthylbenzène aux conditions d'aromatisation de l'octane.

A 500°, le produit liquide obtenu était essentiellement constitué par 99 % de notre hydrocarbure aromatique non transformé et par 1 % d'hydrocarbures aromatiques résultant d'un craquage. Aucune isomérisation n'a été obtenue sur ce catalyseur.

Bien que, sur le mode d'adsorption de la molécule hydrocarbonée, notre avis diffère de celui de HERINGTON et RIDEAL, comme nous l'indiquerons dans la discussion de nos résultats, il est donc hors de doute que la présence de ces hydrocarbures aromatiques dans les produits de réaction pourrait s'expliquer par ce mécanisme de « cycle ponté ».

Enfin, les mélanges d'aromatiques obtenus à partir d'hydrocarbures à même nombre de carbones ont sensiblement la même composition. Tel est le cas des octène-1 et octène-2 par exemple.

4) Les oléfines α et β soumises à l'aromatisation se comportent presque identiquement. La seule différence

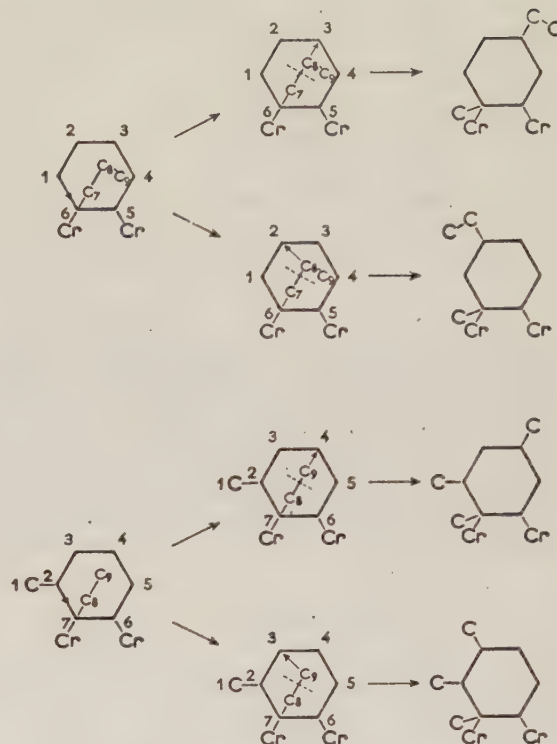


Fig. 4. — Mécanisme d'isomérisation plausible au cours de la cyclisation du n-nonane.

que l'on constate provient de la plus grande facilité d'hydrogénation des α -oléfines.

5) Les mélanges d'oléfines isomères obtenus dans les produits d'aromatisation des oléfines α et β ont sensiblement la même composition, proche de l'équilibre thermodynamique (hexènes, heptènes). Ce résultat montre bien que l'isomérisation des oléfines mises en réaction, dans les conditions opératoires d'aromatisation, est beaucoup plus rapide que la cyclisation et c'est pourquoi les taux de conversion en chacun des hydrocarbures aromatiques obtenus ne varient pas beaucoup, quel que soit le produit de départ.

6) On recueille moins de produits liquides dans les essais d'aromatisation des oléfines, ce qui montre bien un craquage plus important des oléfines (et en particulier des oléfines α) que des paraffines. Ces résultats confirment ceux de H. S. TAYLOR et H. FEHRER (2).

Discussion.

La déshydrocyclisation des oléfines, contrairement à celle des hydrocarbures saturés, n'a pas fait l'objet de travaux importants. En 1939, H. HOOG, J. VERHEUS et J. ZUIDERWEG (3) ont trouvé que l'heptène-1 et l'heptène-2 donnaient, sur un catalyseur constitué par de l'oxyde de chrome pur, à peu près le même taux de toluène, tandis que l'hexène-2 s'aromatisait plus difficilement que l'hexène-1. Selon S. GOLDWASSER et H. S. TAYLOR (5), l'heptène-3 s'aromatise autant que l'heptène-1. Pour A. F. PLATE et G. A. TARASOVA (6) par contre, l'aromatization de l'heptène-3 sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium sur de l'alumine s'effectue plus difficilement que celle de l'heptène-1. Récemment, M. I. ROZENGART, E. S. MORTIKOV et B. A. KAZANSKII (7) n'ont pas remarqué de différences notables dans l'aromatisation des heptènes-1, -2 et -3, le taux de toluène le plus élevé étant d'ailleurs

obtenu à partir de l'heptène-3 dans les cinq premières minutes de l'expérience.

De notre étude, nous pouvons dégager les indications suivantes :

a) Théorie de l'oléfine intermédiaire.

La théorie de l'oléfine intermédiaire a été énoncée par de nombreux auteurs (4, 8 à 11). Seul, le mécanisme proposé par J. A. FEIGHAN et B. H. DAVIS (12) ne fait pas intervenir d'oléfines, et selon A. F. PLATE et G. A. TARASOVA (13, 14), les réactions de formation d'oléfines et d'aromatisation se déroulent parallèlement et non consécutivement. Dans nos essais d'aromatisation des paraffines, nous constatons qu'il se forme toujours des oléfines, même à des températures où le taux de conversion en aromatiques est faible. De plus, la cyclisation des oléfines s'effectue avec un rendement meilleur que celui de la cyclisation des paraffines. Il est donc logique de penser que l'oléfine est un composé intermédiaire dans le mécanisme de la déshydrocyclisation des paraffines.

b) Mode d'adsorption de la molécule hydrocarbonée.

Sur un catalyseur bifonctionnel acide tel que l'oxyde de chrome sur alumine, l'adsorption d'une oléfine est

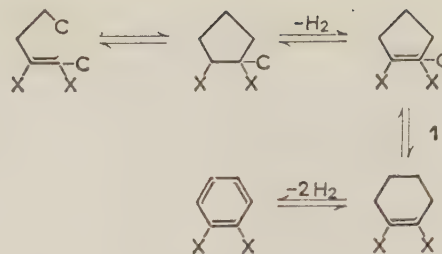
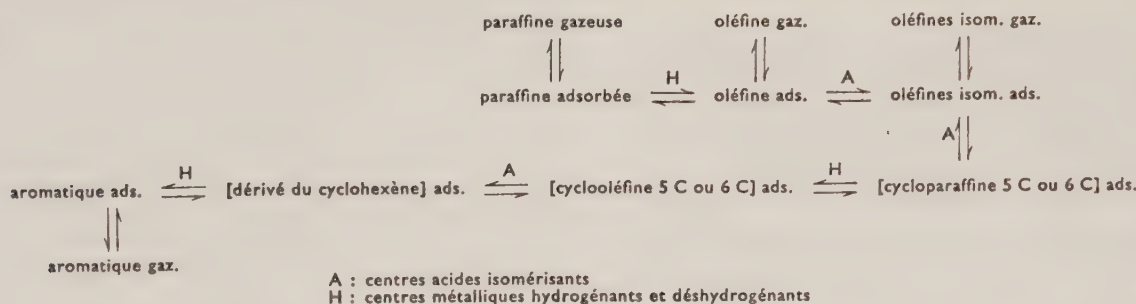


Fig. 5. — Cyclisation possible de l'hexène-2 (X=catalyseur).

De telles isomérisations 1 ont été décrites par J. E. GERMAIN (16). Il est vrai que, malgré une très grande amplification de la sensibilité de nos chromatogrammes, nous n'avons pas décelé dans nos produits d'aromatisation la présence de composés cycliques pentaatomiques ou hexaatomiques totalement ou partiellement hydrogénés; mais cela n'implique pas nécessairement qu'ils ne soient pas les intermédiaires de la réaction d'aromatisation, immédiatement aromatisés et non retrouvés.

Nous pourrions alors envisager le schéma réactionnel suivant :



facilitée par rapport à celle d'un hydrocarbure saturé, grâce au caractère « donneur d'électrons » de sa double liaison, ce qui nous conduit à admettre une adsorption « de champ » par la double liaison, donc sur deux atomes de carbone voisins.

c) Influence de la position de la double liaison.

Pour de nombreux auteurs (4, 8), l'oléfine ne peut se cycliser que si la position de sa double liaison conduit à la formation directe d'un cycle hexaatomique, par fixation d'un carbone de la phase gazeuse sur l'un de ceux de la double liaison adsorbée. Il en est ainsi pour l'hexène-1, l'heptène-1 ou l'heptène-2.

En ce qui concerne les oléfines à double liaison non terminale (dont la cyclisation est effective), deux hypothèses principales ont été proposées :

— Il se produit un déplacement de la double liaison vers une position plus « favorable » (4, 8, 9).

— Il y a formation de cycles à 5, 7 carbones ou plus, puis transposition en cycle à 6 carbones (10 et 15).

De nos essais, il ressort que les oléfines à double liaison non terminale se cyclisent aussi bien que les oléfines à double liaison terminale; et cela nous conduit à penser que la position initiale de la double liaison n'influe pas sur le taux d'aromatisation et à envisager les deux hypothèses suivantes :

1) Notre catalyseur étant très acide, l'aromatisation des oléfines telles que l'hexène-2 ou l'heptène-3 pourrait s'effectuer par l'intermédiaire d'un cycle pentaatomique, suivant le figure 5.

2) La facilité d'aromatisation de l'hexène-2 ou de l'heptène-3 pourrait également s'expliquer si la molécule d'oléfine était adsorbée à plat. C'est pourquoi nous pouvons également envisager qu'une fois l'oléfine adsorbée de champ par sa double liaison, le reste de la molécule s'approcherait de la surface du catalyseur jusqu'à ce que l'oléfine soit adsorbée par tous ses carbones. La cyclisation pourrait alors s'effectuer entre les carbones 1 et 6 et serait accompagnée d'une déshydrogénation totale en benzène, ce qui expliquerait l'absence de cycles totalement ou partiellement hydrogénés dans nos produits de réaction.

Remarque : Nous avons décelé la présence de diènes, mais à l'état de traces.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

a) Matières premières.

Les hydrocarbures normaux sont des produits commerciaux : hexane à 98 %, heptane à 99 %, nonane à 99 %, hexène-2 *cis*, *trans* à 95 %, heptène-2 *cis*, *trans* à 95 %, octène-2 *cis*, *trans* à 98 %.

Les oléfines α (hexène-1, heptène-1, octène-1) ont été isolées à partir d'un mélange de ces trois oléfines par distillation fractionnée dans une colonne de 1 m de long pour un diamètre de 2,5 cm, remplie avec des anneaux de Dixon en acier inoxydable.

Le *n*-octane a été obtenu par hydrogénation de l'octène-1, en autoclave à 140°, en présence d'un catalyseur d'Adkins modifié.

b) Catalyseur.

Le catalyseur bifonctionnel utilisé nous a été fourni à titre gracieux par la « Davison Chemical Division » de Baltimore.

Il se présente sous forme de billes de 4 mm de diamètre et possède les caractéristiques suivantes :

Composition chimique	Caractéristiques physico-chimiques
Cr ₂ O ₃ 20,91 %	Aire spécifique .. 110 m ² /g
CrO ₃ 2,34 —	Volume des pores 0,29 cm ³ /g
Na ₂ O 0,46 —	

c) Méthodes d'analyse.

Le dosage et l'identification des hydrocarbures aromatiques obtenus ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil Perkin-Elmer du type F 6/4 F dans les conditions opératoires suivantes : colonne Golay de 50 m de long pour un diamètre intérieur de 0,25 mm ; phase stationnaire : polypropylène glycol ; pression d'entrée : 1 kg/cm² ; gaz porteur : azote ; débit du gaz porteur : 1,2 cm³/mn ; température de la colonne : 40° pour l'hexane et les hexènes, 55° pour l'heptane et les heptènes, 65° pour l'octane et les octènes et 90° pour le nonane.

L'analyse des oléfines obtenues dans les essais d'aromatisation des paraffines a soulevé quelques difficultés, surtout dans le cas des essais à basse température, le taux de la paraffine étant extrêmement élevé par rapport à ceux des oléfines. En particulier, l'oléfine α était cachée sur le chromatogramme par la paraffine. On a dû opérer à une température de 5 à 10° plus basse, afin de pouvoir effectuer le changement de sensibilité après la sortie de la paraffine. Ne pouvant travailler à une température inférieure à 40°, nous avons, pour l'hexane, réduit la pression d'entrée de l'azote à 0,6 kg/cm². Néanmoins, la séparation n'a pu être effectuée dans le cas du mélange obtenu à 370°.

Les produits d'aromatisation de l'octane (éthylbenzène, *o*-, *m*- et *p*-xylène) ont été identifiés au moyen d'échantillons témoin commerciaux. L'ordre de leur sortie sur le chromatogramme est le suivant : éthylbenzène, *p*-xylène, *m*-xylène, *o*-xylène. Parmi les hydrocarbures aromatiques à 9 carbones, nous avons pu identifier le propylbenzène, l'indène ainsi que les triméthylbenzènes, au moyen d'échantillons témoin. Pour identifier les trois éthyltoluènes, nous nous sommes référés, d'une part à l'ordre de sortie des hydrocarbures à 8 carbones, et d'autre part, à un article de J. C. WINFREY (17) publiant le chromatogramme de la plupart des hydrocarbures aromatiques de 6 à 12 carbones, sur une colonne capillaire d'éther polyphénylique comparable à la nôtre (*). L'ordre de sortie des hydrocarbures aromatiques à 9 carbones est donc le suivant : propylbenzène, éthyl-3- et éthyl-4- toluène (non séparés), éthyl-2 toluène, triméthyl-1,2,4 benzène, méthyl-2 styrène, triméthyl-1,2,3 benzène, indène.

d) Appareillage et modes opératoires.

La partie principale du microréacteur que nous avons utilisé (fig. 6) est un tube 1 en acier inoxydable de 40 cm de long pour 12 mm de diamètre intérieur. Afin de faciliter les échanges thermiques, on donne au tube, par aplatissement, une section elliptique de 10 et 14 mm de diamètres. Ce réacteur est chauffé par un bain d'alliage à 60 % d'étain et 40 % de plomb, maintenu dans la chemise en acier inoxydable 2. La lecture et la commande de la température sont assurées par un régulateur de Chauvin et Arnoux, transistorisé et à température modulée, non représenté sur la figure, et par un couple thermoélectrique placé dans la gaine 3. L'hydrocarbure et le gaz d'élution sont introduits respectivement par les tubulures 4 et 5. Le tube de réaction est divisé en trois zones : la zone I, de 20 cm de long, remplie avec du carborundum sert à la vaporisation et au préchauffage jusqu'à la température de réaction de l'hydrocarbure ; la zone II, de 10 cm de long environ, est remplie avec le catalyseur ; enfin la zone III renferme du carborundum. Le réacteur est relié, à l'aide d'un raccord à trois pièces à joint de téflon 6, au tube de trempe 7, de diamètre 2 mm.

Les produits sont recueillis dans un tube à essai plongé dans un bain réfrigérant, acétone + carboglace.

Le débit des liquides est assuré par un dispositif à seringue. Le débit des gaz est assuré par un gyromètre Houdec.

(*) Par la suite nous avons pu les identifier au moyen d'échantillons témoin obtenus par hydrogénation, sur catalyseur d'Adkins modifié, des méthylstyrènes commerciaux correspondants.

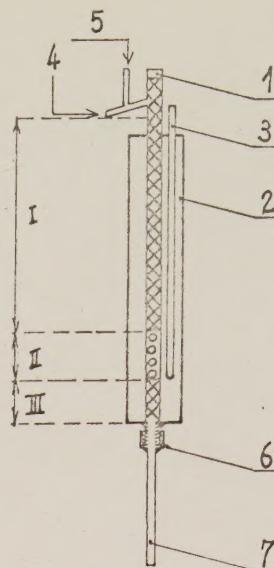


Fig. 6.

Pour chaque hydrocarbure, nous effectuons une série de sept essais sans interruption, en faisant varier la température de 370 à 500°, chaque essai correspondant à une température différente. A chaque essai, nous faisons passer l'hydrocarbure sur le catalyseur sans le piéger pendant 5 mn, temps de stabilisation de la température. Dans nos conditions expérimentales (grand débit de gaz porteur, faible débit d'hydrocarbure, essai de courte durée), l'activité du catalyseur se maintient tout au long de la série d'essais et il n'est pas nécessaire de le régénérer entre chacun d'eux.

Pour régénérer le catalyseur, nous nous sommes inspirés de la méthode de L. BASSARY (18). Avant chaque série d'essais, le catalyseur est balayé par un courant d'azote pendant 12 h à 550°, puis régénéré avec de l'oxygène pendant 10 h à 550° et balayé de nouveau par de l'azote pendant 12 h à 550° (les débits d'azote et d'oxygène sont de 20 l/h). Avant l'introduction de l'hydrocarbure, le catalyseur est balayé par le gaz porteur pendant 3 à 4 h.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. PERRÉE, J. E. FAUVET, B. BLOURI et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim.*, 1967, 1, 339.
- (2) H. S. TAYLOR et H. FEHRER, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1387.
- (3) H. HOOG, J. VERHEUS et F. J. ZUIDERWEG, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35, 993.
- (4) E. F. HERINGTON et E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc. London*, 1945, 184 A, 434.
- (5) S. GOLDWASSER et H. S. TAYLOR, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, 61, 1766.
- (6) A. F. PLATE et G. A. TARASOVA, *Zh. obsch. Khim.*, 1950, 20, 1092.
- (7) M. I. ROZENGART, E. S. MORTIKOV et B. A. KAZANSKII, *Proceedings of the Academy of Sciences of the URSS-Chemistry*, 1958, 119, 716.
- (8) G. H. TWIGG, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35, 1006.
- (9) R. C. PITKETHLY et A. H. STEINER, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35, 979.
- (10) H. PINES et C. T. CHEN, *J. org. Chem.*, 1961, 26, 1057.
- (11) J. J. MITCHELL, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 5848.
- (12) J. A. FEIGHAN et B. H. DAVIS, *J. of Catalysis*, 1965, 4, 594.
- (13) A. F. PLATE et G. A. TARASOVA, *Zh. obsch. Khim.*, 1943, 13, 21.
- (14) A. F. PLATE et G. A. TARASOVA, *Zh. obsch. Khim.*, 1943, 13, 36.
- (15) C. T. CHEN, W. O. HAAG et H. PINES, *Chem. and Ind.*, 1959, 31, 1379.
- (16) J. E. GERMAIN, *Bull. Soc. chim.*, 1966, 1, 22.
- (17) J. C. WINFREY, *Facts and Methods*, 1968, 8, n° 6, 7.
- (18) L. BASSARY, *Thèse*, Fac. Sci., Univ. Lille, 16 octobre 1965, p. 61 (n° d'ordre 134).

